Über die Einwirkung

von

concentrirter Schwefelsäure

auf das Allylen.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung

der

Doctorwürde in der Naturwissenschaft

an der

Universität Tübingen,

vorgelegt

von

Adam Schrohe

aus Mainz.

Tübingen,

Druck von Ludwig Friedrich Fues.

1875.

Über die Einwirkung

von

concentrirter Schwefelsäure

auf das Allylen.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung

der

Doctorwürde in der Naturwissenschaft

an der

Universität Tübingen,

vorgelegt

von

Adam Schrohe

aus Mainz.

Tübingen,

Druck von Ludwig Friedrich Fues.

1875.

Vorliegende Untersuchung wurde im Laboratorium des Herrn Professor Dr. Rudolf Fittig ausgeführt. Ich fühle mich verpflichtet, meinem hochverehrten Lehrer für den Rath und Beistand, welchen er mir hierbei zu Theil werden liess, auch an dieser Stelle meinen Dank auszusprechen.

Die Atome aller Elemente besitzen die Eigenschaft, sich mit sich selbst oder mit anderen Atomen zu Molekülen zu verbinden. Besonders charakteristisch ist dies für den vierwerthigen Kohlenstoff; das Vermögen, einen Theil seiner Verbindungseinheiten selbst zu sättigen, ist bei ihm im höchsten Grade ausgebildet. So gross nun auch die Anzahl von Kohlenstoffatomen, welche sich zu einem Molekül vereinigt haben, sein mag, so besitzen doch Alle die ebenfalls bezeichnende Eigenschaft, dass sämmtliche dabei noch frei bleibenden Verbindungseinheiten durch Wasserstoffatome gesättigt werden können. Diese Verbindungen, Kohlenwasserstoffe genannt, waren und sind von der grössten Wichtigkeit für die Ausbildung der chemischen Theorien, andrerseits sind sie vermöge ihrer grossen Einfachheit und weil alle anderen Kohlenstoffverbindungen sich von ihnen ableiten lassen, sehr geeignet, die Grundlage zu bilden für die ganze Classification der letzteren. In der That hat man sie dazu benützt. Jener Theil der Chemie, der sich ausschliesslich mit den Kohlenstoffverbindungen be-

schäftigt, heisst organische Chemie und zerfällt wieder in zwei Unterabtheilungen: in die Gruppe der Fettkörper und die der aromatischen Körper. Diese Eintheilung oder vielmehr Trennung ist weder eine rein willkürliche, noch auch verdankt sie ihren Ursprung resp. Beibehaltung einer blossen Zweckmässigkeit; sie ist geboten durch das verschiedene chemische Verhalten jener beiden Classen von Verbindungen.

Die Fettkörper, welche Alle als Derivate des einfachsten derselben, des Sumpfgases, angesehen werden können, sind zunächst verhältnissmässig viel ärmer an Kohlenstoff als die aromatischen Körper und enthalten die Atome meist in einfacher Bindung. Sie lassen sich Alle aus den einfachsten Verbindungen aufbauen und ebenso durch geeignet gewählte Reactionen die complicirteren Verbindungen wieder in die einfachen zurückführen. Dabei können wir alle diese Vorgänge aufwärts und abwärts von Stufe zu Stufe verfolgen, sie durch chemische Gleichungen ausdrücken und uns so gewissermassen versinnlichen. Trotz aller Versuche ist es aber bis heute nur in ganz vereinzelten Fällen gelungen, auch aromatischen Verbindungen, d. h. Körper, welche sich als Derivate des Benzols ansehen lassen, aus Fettkörpern direct darzustellen. Aus Letzteren entstehen

sie meist nur bei Anwendung sehr hoher Hitzegrade, wobei ein beständiges Entstehen und Zerfallen neuer und verschiedener Moleküle stattfindet, so dass das Endproduct, ein Gemenge von vielen Körpern, über die verschiedenen Phasen des Processes uns keinen Aufschluss zu geben vermag. Ebenso wie die Fettkörper nicht in aromatische, so können auch die aromatischen ohne tiefer eingreifende Reaction und Zersetzung der Moleküle nicht in die ersteren verwandelt werden.

So verschieden nun auch die Natur dieser Körperclassen, so berechtigt und nothwendig ihre Trennung und gesonderte Betrachtung ist, so muss doch ein inniger Zusammenhang zwischen beiden bestehen; es müssen sich Mittel und Wege finden lassen, diese scheinbare Kluft zu überbrücken. Ein eingehenderes Studium der Natur des Kohlenstoffs kann uns allein zu diesem Ziele führen. Es empfiehlt sich daher, zunächst diejenigen Reactionen genauer zu verfolgen, welche bereits bekannt sind, um aus einer Körperclasse in die andere zu gelangen. Je einfacher die Constitution des Fettkörpers ist, von welchem die Untersuchung ausgeht, um so mehr Aufschluss werden wir dadurch erlangen, und die bekannte Constitution des Fettkörpers kann uns unmittelbar diejenige der daraus erhaltenen aromatischen Verbindung geben.

Wenn die schon längere Zeit über die aromatischen Körper aufgestellten Hypothesen auch auf diesem Wege ihre Bestätigung erhalten, so dürfen sie als bewiesen angesehen und ihnen mit vollem Recht der Name einer Theorie beigelegt werden.

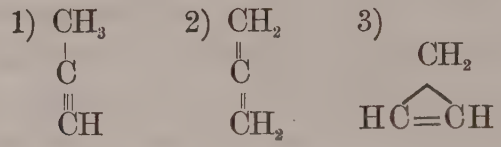
Eine Reaction, welche in diesem Sinne von hohem Interesse ist, ist die Bildung des Mesitylens aus Aceton. Es wurde daraus zuerst von Kane erhalten; auch einige Verbindungen desselben wurden schon von ihm beschrieben. Später hat Hofmann dasselbe genauer untersucht; jedoch erst durch die ausführlichen Untersuchungen von Fittig (Ann. 141, 129) wurde dasselbe entscheidend und zwar als Trinethylbenzol charakterisirt. Baeyer (Ann. 140, 306) war der erste, welcher die Vermuthung aussprach, dass den drei Seitenketten des Mesitylens die symmetrische Stellung zukomme; in neuester Zeit brachte Ladenburg (Berl. Ber. VI, 1133) den experimentellen Beweis dafür. Die Bildung des Mesitylens aus Aceton lässt sich durch folgende Gleichung verständlich machen:

$$\begin{matrix} CH_3CO.CH_3 \\ CH_3.CO.CH_3 \\ CH_3.CO.CH_3 \end{matrix} - 3H_2O = \begin{matrix} CH_3.C=CH \\ HC \quad C.CH_3 \\ CH_3C—CH \end{matrix}$$

Drei Moleküle Aceton verlieren unter dem Einfluss concentrirter Schwefelsäure drei Moleküle Wasser, indem je ein Atom Kohlenstoff der drei Moleküle zwei Atome Wasserstoff verliert, welche sich mit den drei vorhandenen Sauerstoffatomen verbinden. Nach dieser Annahme bleiben dann noch drei Reste von der Zusammensetzung des Allylens übrig. Da nach den Versuchen von Schorlemmer (Ann. 139, 249) die Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe unter dem Einfluss concentrirter Schwefelsäure sich zu verdoppeln und verdreifachen scheinen, so lag es nahe, auch die Bildung des Mesitylens auf den polymerisirenden Einfluss der Schwefelsäure auf jene drei Acetonreste zurückzuführen. Es war daher von Interesse durch das Experiment nachzuweisen, ob sich etwa das Allylen, welches nichts weiter als ein Acetonrest ist, wirklich zu Mesitylen polymerisiren lasse. Der Versuch wurde, wie im Folgenden mitgetheilt, ausgeführt; die Reaction verlief jedoch in anderem Sinne und nicht glatt. Desshalb, und besonders auch wegen der Schwierigkeit, sich Allylen in hinreichendem Masse darzustellen, konnte die Untersuchung der dabei auftretenden Producte leider nicht mit der wünschenswerthen Ausführlichkeit vollendet werden.

Das Allylen C_3H_4.

Der empirischen Formel C_3H_4 entsprechen, wenn wir von der Möglichkeit ungesättigter Affinitäten absehen, drei sogenannte Constitutionsformeln:



Von diesen verschiedenen isomeren Modificationen sind bis jetzt nur zwei näher bekannt; genauer untersucht ist nur die erstere. Für die erstere Modification angenommene Constitution sprechen die verschiedenen Bildungsweisen, sowie das ganze chemische Verhalten des Allylens. Es bildet den Gegenstand dieser Untersuchung. Dasselbe wurde im Jahre 1861 gleichzeitig von Sawitsch (Ann. 102, 285) und Markownikoff (Jahresber. 1861) aus Brompropylen mit alkoholischem Kali, sowie mit Natriumalkoholat erhalten. Später stellte es Friedel (Ann. 134, 262) dar aus Chlorpropylen; Fittig und Borsche (Ann. 133, 119) erhielten es aus Dichloracetonchlorid, das mit Benzol verdünnt war. Berthelot (Ann. 138, 245. 139, 150) bediente sich zu seiner Darstellung des Epidichlorhydrins und Tetrachlorglycids, wel-

chen durch Einwirkung von Natrium das Chlor entzogen wird. Spuren von Allylen entstehen nach Liebermann (Ann. 135, 266) aus Allyltribromür beim Behandeln mit alkoholischem Kali; von demselben (Ann. 135, 266) rührt auch die praktischste Methode zur Gewinnung des Allylens, welche darin besteht, dass Propylenbromür direct mit dem eben genannten Reagens am aufsteigenden Kühler zersetzt wird. Das Allylen ist ein farbloses Gas von starkem Geruch, das mit heller, russender Flamme brennt und in Wasser wenig, weniger noch in Kochsalzlösung, dagegen leicht in Alkohol löslich ist. Dasselbe nimmt den zweiten Platz in einer Reihe von Verbindungen ein, deren hervorragendste Eigenthümlichkeit darin besteht, dass sie aus einer Lösung von ammoniakalischem Silber und von Kupferchlorür einen Niederschlag hervorrufen. Die Silberverbindung des Allylens ist weiss und schwärzt sich langsam am Licht; das Allylenkupfer ist zeisiggelb, verglimmt beim Erhitzen und entwickelt mit Säuren Allylengas. Diese Verbindung eignet sich daher vorzüglich zu seiner Reindarstellung. Mit den Salzbildnern verbindet es sich mit je zwei oder vier Atomen; zwei Moleküle Jod- oder Chlorwasserstoffsäure addiren sich ebenfalls direct.

Den Ausgangspunkt zur Darstellung des Ally-

lens bildete das Allyljodür; die Methode zur Darstellung des Allyljodürs rührt von Berthelot und de Luca (1854) her. Oppenheim (Ann. Suppl. V, 354) hat dieselbe, hauptsächlich um das als Nebenproduct auftretende Propylen zu gewinnen, etwas abgeändert. Sehr gut bewährte sich folgendes Verfahren bei der Gewinnung des Allyljodürs. Eine tubulirte, verhältnissmässig sehr grosse Retorte wurde mit einem abwärts gerichteten Kühler verbunden und mit Jod und Glycerin beschickt. Durch dieselbe wurde ein langsamer Strom von Kohlensäure geleitet und der Phosphor nach und nach in kleinen Stücken eingetragen. Dabei wurde vor neuem Zugeben von Phosphor jedes Mal der Eintritt der Reaction abgewartet oder nöthigenfalls durch gelindes Erwärmen eingeleitet. Allmälig wurde soviel Wärme frei, dass der grösste Theil des gebildeten Allyljodürs von selbst überdestillirte. Ohne beständiges Durchleiten von Kohlensäure durch den Apparat und bei schnellem Eintragen des Phosphors setzt man sich einerseits der Gefahr heftiger Explosionen und andrerseits der Unannehmlichkeit aus, dass die ganze Menge des eingetragenen Phosphors auf einmal in Reaction tritt und die Masse überschäumt. Tritt endlich beim Hinzugeben von Phosphor keine heftige Reaction mehr ein, so ist der

Process beendigt und der Rest kann abdestillirt werden. Bei mehrfach wiederholten Darstellungen von Allyljodür stellte es sich heraus, dass das von Carius angegebene Verhältniss von sechs Theilen Phosphor, 15 Theilen Glycerin und 10 Theilen Jod nicht ganz richtig ist. Wurden nämlich 50 Gramm Jod und durch dieses Verhältniss gebotenen Mengen von Phosphor und Glycerin in Arbeit genommen, so blieben, wenn der Phosphor, wie oben angegeben, eingetragen wurde, von 30 Gramm Phosphor jedesmal circa 12 Gramm übrig, während auch nach dem vollständigen Abdestilliren des Allyljodürs die zurückgebliebene schwarze Masse von Phosphor ganz durchsetzt war. Nach dieser Beobachtung berechnet sich folgendes richtigere Verhältniss der drei Körper: 1 Phosphor, $4^1/_3$ Glycerin und 3 Jod.

Das auf diese Weise gewonnene Allyljodür wurde mit Natronlauge und Wasser gewaschen und direct zur Darstellung von Propylengas verwendet. Es wurde zu diesem Zweck mit Zink und Salzsäure behandelt und das entweichende Gas wurde in Wasser gewaschen und in Brom eingeleitet. Die in der neusten Zeit von Gladstone und Tribe (Ber. d. deutschen Ges. 6, 1551) angegebene Methode der Propylendarstellung, wobei das Gas direct aus Allyljodür mit Zink und

absolutem Alkohol erhalten wird, bewährte sich nicht als praktisch. Die Reaction geht zu stürmisch und fast momentan vor sich, so dass leicht Propylen verloren geht. Das Propylenbromür wurde destillirt und darauf am aufsteigenden Kühler mit alkoholischem Kali zersetzt. Das entweichende Allylen wurde mit Wasser gewaschen und in eine ammoniakalische Kupferchlorürlösung geleitet, wodurch der charakteristische, zeisiggelbe Niederschlag erhalten wurde. Zur Lösung des Kupferchlorürs darf man sich nicht, wie bei der Darstellung des Acetylenkupfers, der Salzsäure bedienen, weil beim nachherigen Zusatz von Ammoniak das Allylenkupfer vom entstandenen Salmiak gelöst wird.

Verhalten des Allylens gegen concentrirte Schwefelsäure.

Über das Verhalten der Körper der Acetylenreihe finden sich nur wenige Angaben in der Literatur; sie beschränken sich auf das Acetylen und Allylen und rühren meist von Berthelot her. Speciell über das Allylen (Zeitschr. f. Ch. 1869) gibt er an, dass er daraus durch Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure und Destilliren nach Wasserzusatz einen Allylenalkohol erhalten habe.

Um nun die Einwirkung von Schwefelsäure auf Allylen zu studiren, wurde dasselbe aus seiner Kupferverbindung durch verdünnte Salzsäure in Freiheit gesetzt und in langsamem Strom zunächst durch eine U-Röhre und dann in einen mit concentrirter Schwefelsäure gefüllten Kaliapparat geleitet. Das Gas wurde in sehr grosser Menge und augenblicklich absorbirt, so dass bei langsamem Einleiten nicht der geringste Verlust entstand. Die Schwefelsäure wurde dabei anfangs gelb, dann dunkelbraun gefärbt und wurde nach und nach dickflüssig; gleichzeitig wurde viel Wärme frei. Wie bereits bemerkt, lag die Vermuthung nahe, dass hierbei das Allylen durch die polymerisirende Kraft der Schwefelsäure sofort in Mesitylen verwandelt werde. Um zu prüfen, ob die Reaction in der That so verlaufen sei, wurde zunächst ein kleiner Theil der mit Allylen fast gesättigten Säure mit Wasser verdünnt und destillirt. Beim Zusatz von wenig Wasser erhitzte sich die Flüssigkeit noch stark; um die weitere störende Einwirkung der Schwefelsäure während der Destillation zu verhindern, wurde dieselbe mehrmals unterbrochen und eine neue Menge Wasser zugesetzt. Der erste und sehr kleine Theil des Destillats roch stark nach Aceton, war vollständig klar und farblos und trübte sich erst beim Fortsetzen der Destilla-

tion. Das ganze Destillat trennte sich schliesslich durch gelindes Umschütteln und längeres Stehen in zwei Theile, von denen der obere aus kleinen Öltröpfchen bestand. Dieselben wurden vorsichtig abgehoben, mit concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure behandelt und die erkaltete Flüssigkeit wurde darauf in kaltes Wasser gegossen. Dasselbe trübte sich anfänglich und nach kurzer Zeit sammelte sich in kleiner Menge an seiner Oberfläche ein weisser, fester Körper, welcher vom Wasser getrennt und aus Alkohol einmal umkrystallisirt wurde. Er schmolz bei 228—230° C. und besass auch sonst die Eigenschaft des Trinitromesitylens. Der wässerige Theil des Destillats wurde vorläufig bei Seite gestellt. Um von dem Mesitylen, dessen directe Bildung aus Allylen demnach bewiesen schien, eine grössere Ausbeute zu erhalten, wurden noch verschiedene, jedoch vergebliche Versuche angestellt. Ob die mit Allylen gesättigte Säure mehr oder weniger verdünnt war, immer wurde eine gleich kleine Menge von Mesitylen erhalten. Wurde endlich die Destillation ohne Wasserzusatz fortgesetzt, so trat bei einem bestimmten Punkte der Concentration jedesmal Entwicklung von schwefliger Säure ein und steigerte sich ausserordentlich schnell, indem die ganze Masse unter sehr starkem Schäumen ver-

kohlte. Einmal wurde beobachtet, dass nach dem Beginn der Entwicklung von schwefliger Säure die Reaction ohne weitere Zufuhr von Wärme unter Verkohlung der Masse sich lebhaft fortsetzte und beendigte. Die Erzielung einer reichlicheren Ausbeute von Mesitylen schien nach diesen Versuchen nicht möglich. Daher wurde jetzt zur Untersuchung des wässerigen Theils des Destillats geschritten, welcher vom Mesitylen getrennt worden war.

Derselbe war eine vollständig klare Flüssigkeit von dem starken, für das Aceton charakteristischen Geruch. Jedenfalls musste der in dem Wasser enthaltene Körper mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig sein und sich durch mehrmalige, theilweise Destillation von dem Wasser trennen lassen. Diess geschah und das letzte Destillat wurde, um aus demselben den fraglichen Körper vollständig abzuscheiden, mit kohlensaurem Kali versetzt. Auf der concentrirten Lösung desselben sammelte sich eine fast ganz farblose Schicht eines leicht beweglichen Körpers. Derselbe wurde abgehoben, durch längeres Stehenlassen über Stückchen von kohlensaurem Kali vollständig entwässert und ging bei der Destillation zwischen 57—58° C. über. Ein anderer Theil desselben Körpers, mit saurem schwefligsaurem Natron zusammengebracht, er-

wärmte sich stark und schied glänzend weisse Krystallblättchen ab. Diese Eigenschaften charakterisiren aber das Aceton; Berthelot's Allylenalkohol darf daher die Existenz abgesprochen werden.

Die weitere Untersuchung ergab, dass das Aceton nicht das einzige Product der Einwirkung der Schwefelsäure auf Allylen ist; es bildet sich nebenher auch noch eine Sulfosäure.

Die oben erwähnte Thatsache, dass Aceton in der mit Allylen annähernd gesättigten und nachher mit Wasser verdünnten Säure vorhanden war, musste natürlich Zweifel darüber erzeugen, ob überhaupt das vorher nachgewiesene Mesitylen direct aus Allylen entstanden sei; denn auf der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Aceton beruht ja gerade die praktische Darstellungsweise des Mesitylens. Es lag desshalb der Gedanke nahe, dass sich aus Allylen zuerst Aceton und aus diesem in zweiter Linie Mesitylen gebildet habe. Um diese Frage zu entscheiden, wurde folgender Versuch angestellt. Ein Theil der Säure, in welche Allylen eingeleitet worden war, wurde in viel Wasser gegossen und destillirt. Da das Aceton ein sehr flüchtiger Körper ist, so musste es mit den ersten Wasserdämpfen übergehen, während die sehr verdünnte Schwefel-

säure unmöglich auf dasselbe polymerisirend einwirken konnte. Nachdem etwa die Hälfte des Wassers übergegangen, wurde die Vorlage gewechselt und vollständig abdestillirt. Gegen das Ende der Destillation traten wieder die schon oben beschriebenen Erscheinungen ein; es entwickelten sich Ströme von schwefliger Säure unter Abscheidung von Kohle. Auf dem letzten Theil des Destillats schwammen kleine Öltröpfchen, die wahrscheinlich aus Mesitylen bestanden, deren Menge aber zu klein war, um sie in Trinitromesitylen zu verwandeln. Das hier aufgetretene Mesitylen hatte sich also nicht aus Aceton, sondern, wie man annehmen darf, aus einer in der Flüssigkeit vorher befindlichen Sulfosäure gebildet.

Jetzt kam es noch darauf an, die in der Schwefelsäure befindliche Sulfosäure, sowie die Entstehung des Acetons näher kennen zu lernen.

Bildung von Aceton aus Allylen.

Wie schon gezeigt, wurde in dem wässerigen Destillat, welches aus der mit Allylen gesättigten vor der Destillation aber verdünnten Schwefelsäure erhalten worden war, Aceton nachgewiesen. Um sich Aufschluss über seine Bildungsweise zu verschaffen, wurde ein grösserer Theil jener Säure unter Vermeidung jeder Temperaturerhöhung in viel

Wasser eingetragen. Die Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Baryt neutralisirt und abfiltrirt. Das Filtrat besass den Geruch des Acetons und bei seiner Destillation ging es mit den ersten Wasserdämpfen über; im Destillirgefäss setzte sich nach und nach ein weisser Niederschlag ab. Diese Abscheidung erzeugte die Vermuthung, es möchte sich durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf Allylen eine Sulfosäure gebildet haben, die sich beim Erwärmen mit Wasser, ähnlich wie die Äthylschwefelsäure, in Aceton und Schwefelsäure spaltet. Der gesammelte Niederschlag enthielt jedoch keine Spur von schwefelsaurem Baryt, sondern löste sich unter Aufbrausen vollständig klar in verdünnter Salzsäure und war demnach nichts Anderes als kohlensaurer Baryt. Jene Annahme war also nicht zulässig; vielmehr musste das Aceton, wie auch der Geruch gezeigt hatte, schon vor dem Erwärmen der Flüssigkeit in derselben als solches enthalten gewesen sein. Es blieben hiernach über seine Bildung drei mögliche Fälle übrig, nämlich

1) Das Aceton ist schon dampfförmig in dem Allylengas enthalten und bildet sich als Nebenproduct beim Freiwerden des Allylens aus seiner Kupferverbindung, oder

2) Das Allylen wird durch Schwefelsäure

theilweise in Aceton verwandelt. Dazu ist Wasser erforderlich, und wenn gleich nicht anzunehmen war, dass die concentrirte Schwefelsäure an das Allylen Wasser abgebe, so war es doch möglich, dass anfangs nur die beständige, unten zu erwähnende Sulfosäure gebildet wird und die dadurch immer verdünnter werdende Schwefelsäure von einem bestimmten Momente an das weiter eintretende Allylen nur noch in Aceton verwandelt, oder

3) Beim Einleiten von Allylen in Schwefelsäure bildet sich neben der beständigen, eine andere sehr unbeständige Sulfosäure, welche schon beim Verdünnen mit kaltem Wasser in Aceton und Schwefelsäure gespalten wird.

Um zu prüfen, welche dieser Möglichkeiten der Wirklichkeit entspricht, wurde folgendes einfachste Verfahren eingeschlagen. Das Entwicklungsgefäss für das Allylengas wurde zunächst mit einer U-Röhre und dann mit drei Kaliapparaten verbunden, wovon der erste concentrirte Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1,84, die mit dem gleichen Volumen Wasser, der zweite solche, die mit dem halben Volumen Wasser verdünnt war und der dritte concentrirte Schwefelsäure enthielt. Die U-Röhre war mit Eis abgekühlt und enthielt eben soviel Wasser, dass das Gas, ohne dasselbe zu durchstreichen, nicht hindurch gehen konnte. Durch den

ganzen Apparat wurde zweimal ungefähr je fünf Stunden ein langsamer Strom von Allylen geleitet. In der mit Eis abgekühlten U-Röhre konnte weder durch Abschichten mit kohlensaurem Kali, noch durch den Geruch die geringste Spur von Aceton nachgewiesen werden. Der erste der drei obigen Fälle war also ausgeschlossen. In den drei Kaliapparaten konnte während des Einleitens von Allylen nur in dem dritten eine deutliche Absorption wahrgenommen werden; aber auch die in dem mittleren Apparate enthaltene Säure färbte sich allmälig gelb. Nachdem das Einleiten beendigt, wurde der Inhalt jedes Kaliapparates für sich in viel Wasser gegeben, in der Kälte neutralisirt, filtrirt und das Filtrat destillirt. In keinem der drei Destillationsgefässe schied sich hiebei schwefelsaurer Baryt ab, aber alle drei enthielten ein Baryumsalz und lieferten Aceton. Bei der verdünntesten Säure gelang es selbst nach mehrmaligem Destilliren nicht, durch Abschichten mit kohlensaurem Kali Aceton nachzuweisen, wohl aber konnte es noch durch den Geruch wahrgenommen werden. Aus dem Destillat der in dem mittleren Apparat enthaltenen Säure wurde eine kleine Acetonschicht erhalten, deren Gewicht aber höchstens 0,2 Gr. betrug, während aus der concentrirten Säure c. 5 Gr. reines Aceton erhalten wurden. Die Quantitäten des Baryumsalzes standen ungefähr

in demselben Verhältniss zu einander. Durch diesen Versuch kann die dritte der obigen Annahmen als bewiesen angesehen werden; denn wenn die zweite Annahme richtig wäre, hätte sich das Aceton vorzugweise in den beiden ersten Kaliapparaten bilden müssen.

Der Grund, wesshalb gerade Aceton und nicht Propionaldehyd, der seiner ganzen Natur nach jenem so ähnliche Körper, entsteht, liegt wahrscheinlich in der Constitution jener leicht zersetzbaren Säure. Das Allylen zeigt in dieser Beziehung ein dem Propylen analoges Verhalten. Oppenheim (Ann. Suppl. VI, 367) erhielt nämlich aus Chlorpropylen und Schwefelsäure ebenfalls Aceton. Es mögen daher die beiden Formeln, durch welche er sich jenen Vorgang zu veranschaulichen suchte, auch hier einen Platz finden:

$$1)\quad \begin{matrix}CH_2\\|\\CCl\\|\\CH_3\end{matrix} + 2\,H_2SO_4 = \begin{matrix}CH_2\,H\\|\\C\,(HSO_4)_2\\|\\CH_3\end{matrix} + HCl$$

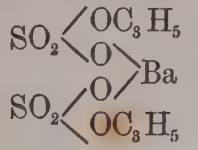
$$2)\quad \begin{matrix}CH_3\\|\\C\,(HSO_4)_2\\|\\CH_3\end{matrix} + H_2O = \begin{matrix}CH_3\\|\\CO\\|\\CH_3\end{matrix} + 2\,H_2SO_4$$

Bildung von Sulfosäuren aus Allylen und Schwefelsäure.

Oben wurde bereits angedeutet, dass durch Ein-

wirkung von Schwefelsäure auf Allylen ausser dem Aceton noch eine Säure entsteht, welche sich von der Schwefelsäure ableitet. Um sie zu gewinnen, wurde sie zugleich mit der Schwefelsäure durch kohlensauren Baryt neutralisirt und die Flüssigkeit filtrirt. Nach dem Eindampfen blieb ein durch Kochen nicht zersetzbares, in Wasser leicht lösliches Salz zurück, zu dessen Bildung offenbar nur der kleinere Theil des angewandten Allylens beigetragen hatte. Aus Wasser krystallisirt es in kleinen weissen Nadeln; die Analyse von 0,305 Gr. Salz lieferte 0,188 Gr. schwefelsaurem Baryt, entsprechend einem Baryumgehalt von 36,24 p.Ct., während die Formel $(C_3H_3SO_3)_2$ Ba 36,53 p.Ct., die Formel des mesitylensulfosauren Baryums aber 25,84 p.Ct. verlangt. Es schien sich also eine Allylensulfosäure gebildet zu haben. Später wurden noch grössere Mengen jener Säuren dargestellt; das Produkt der verschiedenen Darstellungen wurde vereinigt und neutralisirt. Die erhaltene Lösung des Baryumsalzes war eine braune, durch Kohle nicht zu entfärbende Flüssigkeit, aus welcher nur ungefähr die Hälfte des Salzes auskrystallisirte; die Mutterlauge war syrupdick und konnte auf keine Weise zur Krystallisation gebracht werden. Die erhaltenen Krystalle wurden mehrmals aus Wasser umkrystallisirt und so farb-

los erhalten. Die Analyse von 0,226 Gr. Salz ergab 0,1238 Gr. schwefelsauren Baryt, was einen Baryumgehalt von 32,21 p.Ct. angezeigt, worauf jedoch keine Formel passt. Dieses, sowie das zuerst analysirte Salz waren daher noch nicht rein. Um vollständig sicher zu sein, dass man es mit einer einheitlichen Verbindung zu thun hatte, wurden die aus Wasser erhaltenen Krystalle noch einmal aus Alkohol umkrystallisirt. In absolutem Alkohol sind sie vollständig unlöslich und krystallisiren nur aus Alkohol von ganz bestimmter Concentration. Das Salz wurde desshalb mit absolutem Alkohol übergossen und nach dem Erwärmen tropfenweise soviel Wasser zugesetzt, dass es sich vollständig löste. Beim Erkalten krystallisirte es in farblosen glänzenden Nadeln und zeigte einen Baryumgehalt von 33,33 p.Ct.; 0,112 Gr. Substanz gaben 0,0635 Gr. schwefelsauren Baryt. Hiernach kommt ihm unzweifelhaft folgende Formel zu:



Dieselbe verlangt genau den gefundenen Gehalt von 33,33 p.Ct. Baryum. Die Bildung dieser Säure, welche als eine Propylenschwefelsäure anzusehen ist, war eigentlich von vornherein die

wahrscheinlichste. Immerhin aber scheinen sich neben derselben auch noch eine oder mehrere andere Säuren gebildet zu haben. So zeigte das in der nicht krystallisirenden Mutterlauge enthaltene Baryumsalz einen Baryumgehalt von 29,86 p.Ct.; ein Theil einer mit Allylen gesättigten und theilweise destillirten Schwefelsäure gab nach dem Neutralisiren mit kohlensaurem Baryum ein Salz von nur 29,2 p.Ct. Baryum. Das würde einer Diallylensulfosäure entsprechen. Da die mit Allylen gesättigte Schwefelsäure bei verschiedenen Darstellungen längere Zeit vor ihrer Neutralisation stehen blieb, so ist die Annahme, dass die Schwefelsäure polymerisirend gewirkt, wohl nicht unzulässig. Möglicherweise gelangt man bei genauerem Verfolgen dieser Verhältnisse wirklich zu einem Diallylen und einem Triallylen d. h. Mesitylen.

Verhalten des Acetons gegen Schwefelsäure.

Da das Allylen in so naher Beziehung zum Aceton steht und aus Letzterem mit grosser Leichtigkeit durch Entziehung von Wasser auf indirectem Wege erhalten werden kann, so war es von Interesse zu untersuchen, ob sich etwa durch mässige Einwirkung von Schwefelsäure auf Aceton eine Allylensulfosäure darstellen lasse.

Bei der Destillation des Acetons mit Schwefelsäure entstehen nur Condensationsproducte aus demselben, neben anderen namentlich Mesitylen und ein höher siedendes Öl. Es war daher darauf Bedacht zu nehmen, dass die Schwefelsäure langsam und ohne grosse Temperaturerhöhung zur Wirkung komme. Zu diesem Zweck wurde gut gekühltes Aceton mit dem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure nach und nach zusammengebracht und zwei Tage stehen gelassen. Darauf wurde die Flüssigkeit, welche unterdessen braun geworden war, in viel Wasser gegeben. Sogleich schied sich an der Oberfläche eine ölige Schicht ab; in der Flüssigkeit befand sich ausserdem eine Sulfosäure. Das Öl wurde möglichst abgehoben und der übrige Theil mit den Wasserdämpfen überdestillirt. Nachdem es vollständig getrocknet, wurde es fractionirt; es war ein Gemenge von wenig Aceton mit den bekannten Condensationsproducten desselben. Mesityloxyd war in grosser Menge vorhanden, ausserdem Phoron und hoch siedendes Öl, während Mesitylen nur in sehr kleiner Menge vorhanden war. Ungefähr die Hälfte siedete über 250° C. Die Schwefelsäure wirkte also unter diesen Verhältnissen wie die Alkalien oder Ätzkalk.

Die im Destillationsgefäss zurückgebliebene

wässerige Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Baryum neutralisirt, um die darin befindliche Sulfosäure zu erhalten. Sie war nur in geringer Menge vorhanden; ihr Baryumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich und bildet in concentrirter Lösung einen dicken Syrup. Beim Stehen zersetzt es sich nach und nach unter Abscheidung eines Öls, das mit schwefelsaurem Baryum gemengt ist. Leider konnte diese interessante Zersetzung nicht näher verfolgt werden.